



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 20 2004 009 059 U1 2004.10.21**

(12)

Gebrauchsmusterschrift

(22) Anmeldetag: **10.05.2004**

(67) aus Patentanmeldung: **P PCT/EP2004/004987**

(47) Eintragungstag: **16.09.2004**

(43) Bekanntmachung im Patentblatt: **21.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **B05D 3/02**

**A61L 27/28, C23C 16/56, B01J 21/18,
C09D 7/14**

(66) Innere Priorität:

103 24 415.8	28.05.2003
103 22 182.4	16.05.2003

(71) Name und Wohnsitz des Inhabers:

Blue Membranes GmbH, 65203 Wiesbaden, DE

(74) Name und Wohnsitz des Vertreters:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 80335 München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Mit kohlenstoffbasiertem Material beschichtete Substrate**

(57) Hauptanspruch: Substrat beschichtet mit kohlenstoffbasiertem Material, erhältlich durch die folgenden Schritte:

a) zumindest partielles Beschichten eines Substrates mit einem Polymerfilm an mindestens einer äußeren Oberfläche des Substrates,

b) Karbonisierung des Polymerfilms in einer Atmosphäre, die im Wesentlichen frei von Sauerstoff ist, beim Temperaturen im Bereich von 200°C bis 2500°C.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft mit kohlenstoffbasiertem Material beschichtete Substrate, erhältlich durch zumindest partielles Beschichten eines Substrates mit einem Polymerfilm an mindestens einer seiner äußeren Oberflächen und anschließende Karbonisierung des Polymerfilms in einer Atmosphäre, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, bei Temperaturen im Bereich von 200°C bis 2500°C.

[0002] Pyrolytischer Kohlenstoff ist seit langem als hochfestes, abriebbeständiges Material mit großer Eigenschaftsvariabilität bekannt. Pyrolytischer Kohlenstoff ist aufgrund seiner Struktur und Zusammensetzungen biokompatibel, so dass er seit langem als Werkstoff oder Beschichtungsmaterial in der Medizintechnik eingesetzt wird, insbesondere zur Herstellung von medizinischen Körperimplantaten aller Art. Pyrolytischer Kohlenstoff mit turbostratischer Struktur, gegebenenfalls unter Einchluss siliziumlegierter Kohlenstoffmikrokristalle wird beispielsweise zur Beschichtung von Stents oder auch zur Herstellung künstlicher Herzklappen verwendet. So beschreibt beispielsweise das US-Patent 6,569,107 kohlenstoffbeschichtete intraluminale Stents, in welchen das Kohlenstoffmaterial mittels chemischer oder physikalischer Dampfphasenabscheidungsverfahren (CVD oder PVD) aufgebracht wurde. In der DE 3902856 werden Pyro-Kohlenstoff enthaltende Formkörper beschrieben, die durch Verkokung von Kohlefasergegenständen, Pyro-Kohlenstoff-Infiltration und anschließende Versiegelung der Oberfläche mit CVD-Kohlenstoff hergestellt werden.

[0003] Die Abscheidung von pyrolytischem Kohlenstoff unter PVD- oder CVD-Bedingungen erfordert die sorgfältige Auswahl geeigneter gasförmiger oder verdampfbarer Kohlenstoffprecursoren, die bei hohen Temperaturen zum Teil unter Plasmabedingungen in einer Inertgas- oder Hochvakuumatmosphäre auf ein Substrat abgeschieden werden. Darüber hinaus werden verschiedene Sputterverfahren im Hochvakuum zur Herstellung von pyrolytischem Kohlenstoff verschiedener Struktur im Stand der Technik beschrieben, siehe beispielsweise US 6,355,350.

[0004] Allen diesen Verfahren des Standes der Technik ist gemeinsam, dass die Abscheidung von Kohlenstoffsubstraten unter extremen Temperaturen und/oder Druckbedingungen bei sorgfältiger und aufwendiger Prozesssteuerung stattfindet.

[0005] Ferner wird aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten von Substratmaterial und der aufgetragenen CVD-Kohlenstoffschicht im Stand der Technik oft nur eine geringe Haftung der Schicht auf dem Substrat erzielt, es kommt zu Abplatzungen, Rissen und allgemeinen Verschlechterungen der Oberflächenqualität.

[0006] Es besteht daher ein Bedarf nach einfach und kostengünstigen herstellbaren, mit kohlenstoffbasiertem Material beschichteten Substraten, umfassend beispielsweise biokompatible oberflächliche Beschichtungen aus Kohlenstoffmaterial oder kohlenstoffbeschichtete Substrate für mikroelektronische Zwecke.

[0007] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, mit kohlenstoffbasiertem Material beschichtete Substrate zur Verfügung zu stellen, die aus kostengünstigen und vielfältig variierten Ausgangsmaterialien herstellbar sind und mittels einfach steuerbaren Verarbeitungsbedingungen erhalten werden können.

[0008] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, mit kohlenstoffbasiertem Material beschichtete Substrate zur Anwendung in der Medizintechnik, insbesondere für medizinische Implantate verschiedener Art zur Verfügung zu stellen, deren Oberflächeneigenschaften sich dem jeweiligen Anwendungszweck entsprechend gezielt anpassen lassen.

[0009] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt in der Bereitstellung eines kohlenstoffbeschichteten Substrats für mikroelektronische Zwecke.

[0010] Die erfindungsgemäße Lösung der oben genannten Aufgaben besteht in einem beschichteten Substrat gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen beschichteten Substrats ergeben sich aus den abhängigen Unteransprüchen.

[0011] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, dass sich kohlenstoffbeschichtete Produkte auf einfache Weise dadurch herstellen lassen, dass zunächst ein vorliegendes Substrat oberflächlich zumindest partiell mit einem Polymerfilm beschichtet wird, der anschließend in einer sauerstofffreien Atmosphäre bei hohen Temperaturen karbonisiert oder pyrolysiert wird.

[0012] Unter Karbonisierung oder auch Pyrolyse wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung die partielle thermische Zersetzung oder Verkokung kohlenstoffhaltiger Ausgangsverbindungen verstanden, in der Regel Polymermaterialien auf Kohlenwasserstoffbasis, die nach der Karbonisierung hohe Anteile an amorphem Kohlenstoff zurücklassen.

Substrate

[0013] Die erfindungsgemäß verwendbaren Substrate können alle im wesentlichen temperaturbeständigen Materialien umfassen, das heißt Materialien die unter den angewendeten Karbonisierungs- bzw. Pyrolysebedingungen beständig und vorzugsweise

formstabil sind. Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Substrate sind Metalle, Legierungen, Keramiken, Graphit, Glas, Stein, Kohlefasermaterialien, Kohlefaserverbundstoffe, Mineralien, Knochensubstanz und Knochenimitate auf Kalziumkarbonatbasis und dergleichen.

[0014] Auch die Verwendung von Keramik-Grünkörpern als Substrat ist erfindungsgemäß vorteilhaft möglich, da diese parallel während der Karbonisierung der Beschichtung zur fertigen Keramik gesintert werden können. So können z.B. handelsübliche bzw. herkömmliche Keramiken (Bornitrid, Siliziumcarbid, etc.) oder auch nanokristalline Grünkörper aus Zirkoniumoxid und alpha- oder gamma- Al_2O_3 , oder gepresstes amorphes nanoskaliges ALOOH-Aerogel, welche zu nanoporösen kohlenstoff-beschichteten Formkörpern bei Temperaturen von etwa 500 – 2000°, bevorzugt jedoch etwa 800°C führen verwendet werden, wobei Beschichtungen mit Porositäten von etwa 10 – 100 nm erhalten werden können.

[0015] Das der Erfindung zugrundeliegende Verfahren führt zu mechanisch äußerst belastbaren Beschichtungen, und löst insbesondere das Problem von Delaminierungen von herkömmlichen beschichteten Substraten, welche unter harten mechanischen Torsions- Zug- und Dehnungsbelastungen gewöhnlich zu Abrieb von sekundär aufgetragenen Beschichtungen neigen.

[0016] Für erfindungsgemäße beschichtete Substrate, insbesondere auch solche für medizinische Zwecke, verwendete Materialien sind alle im medizinischen und zahnmedizinischen Bereich üblicherweise verwendeten Materialien, zum Beispiel Metalle wie Titan, Platin, Palladium, Gold, Legierungen wie z.B. Kobalt-Chrom-Legierungen, niedrigporöser Graphit, Polymere, Kohlefaserimplantate, Keramiken wie Kalziumphosphatkeramiken, Zeolithe, Aluminiumoxide, Apatitkeramiken und dergleichen, wobei diese Aufzählung nicht ausschließlich gedacht ist.

[0017] Die Substrate können nahezu beliebige äußere Formen aufweisen, sofern sie sich an mindestens einer ihrer äußeren Oberfläche mit einem Polymerfilm beschichten lassen. Bevorzugte Beispiele erfindungsgemäß verwendbarer Substrate sind medizinische Implantate, wie beispielsweise Prothesen und Gelenksubstitute, Knochenimplantate, künstliche Hüftgelenke und Hüftknochenimplantate, intraluminale einsetzbare Vorrichtungen wie Stents, beispielsweise Metallstents wie Nitinolstents, Polymerstents, chirurgisch-orthopädische Hilfsmittel wie Knochenschrauben, Nägel, Platten und dergleichen.

[0018] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfassen die zu beschichtenden Substrate Stents, insbesondere Metallstents.

[0019] Weitere Beispiele für erfindungsgemäß verwendbare Substrate sind Bauteile aus dem Bereich der Mikroelektronik und Mikromechanik, Konstruktionswerkstoffe wie Metallkeramik in Glas und Stein sowie Kohlefaserverbundstoffe, Raschigringe, Sulzerpackungen, Kartuschen- und Filtersysteme, Isolierwerkstoffe und dergleichen.

Polymerfilme

[0020] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen beschichteten Substrate werden die temperaturbeständigen Substrate an mindestens einer ihrer äußeren Oberflächen zumindest teilweise, in bestimmten bevorzugten Anwendungen, wie beispielsweise bei medizinischen Vorrichtungen in der Regel an ihrer gesamten äußeren Oberfläche mit einem oder mehreren Polymerfilmen beschichtet.

[0021] Der Polymerfilm kann in einer Ausführungsform der Erfindung in Form einer Polymerfolie vorliegen, die beispielsweise durch Folienschumpfverfahren auf das Substrat aufgebracht wird oder auch aufgeklebt werden kann. Thermoplastische Polymerfolien lassen sich auf die meisten Substrate auch in erwärmtem Zustand festhaftend aufbringen.

[0022] Geeignete Folien bestehen aus Homo- oder Copolymeren von aliphatischen oder aromatischen Polyolefinen wie Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polyisobuten, Polypenten; Polybutadien. Polyvinyle wie Polyvinylchlorid oder Polyvinylalkohol; Poly(meth)acrylsäure, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyester, Polyurethan, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Wachse, Paraffinwachse, Fischer-Tropsch-Wachse; Mischungen und Kombinationen dieser Homo- oder Copolymere und dergleichen.

[0023] In bevorzugten Ausführungsformen werden Polymerfilme und -überzüge auf Basis geschäumter Polymere wie etwa geschäumte Polyolefine, Phenolschäume, Polystyrolschäume, geschäumtes Polyurethan, Fluoropolymerschäume und dergleichen vorteilhaft verwenden. Diese haben den Vorteil, dass im Karbonisierungsschritt Beschichtungen mit in Abhängigkeit von der Schaumporosität einstellbarer Porenstruktur erzielen lassen. Zur Herstellung der geschäumten Polymere können alle üblichen Schäumungsverfahren des Standes der Technik unter Verwendung üblicher Treibmittel wie Halogenkohlenwasserstoffe und niedrig siedende Kohlenwasserstoffe verwendet werden.

[0024] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann der Polymerfilm auch eine Beschichtung des Substrates umfassen, die ausgewählt ist aus Lacken, Laminaten oder Überzügen. Bevorzugte Überzüge lassen sich durch oberflächliche Parylenierung der Substrate gewinnen. Hierbei werden die Substrate zunächst bei erhöhter

Temperatur, üblicherweise etwa 600 °C mit Paracyclopentan behandelt, wobei auf den Substraten oberflächlich ein Polymerfilm aus Poly-(p-xylylen) ausgebildet wird. Dieser läßt sich in einem nachfolgenden Karbonisierungs- bzw. Pyrolyseschritt in Kohlenstoff umwandeln.

[0025] In bevorzugten Ausführungsformen wird die Schrittfolge Parylenierung und Karbonisierung mehrfach wiederholt.

[0026] Geeignete lackbasierte Polymerfilme können beispielsweise aus einem Lack hergestellt werden, der eine Bindemittelbasis aus Alkydharz, Chlorkautschuk, Epoxidharz, Acrylatharz, Phenolharz, Aminharz, Ölbasis, Nitrobasis, Polyester, Polyurethan, Teer, teerartige Materialien, Teerpech, Bitumen, Stärke, Zellulose, Schellack, organische Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen oder Kombinationen davon aufweist.

[0027] Im erfindungsgemäßen Substrat können mehrere Schichten aus den genannten Polymerfilmen auf das Implantat aufgebracht werden, welche dann gemeinsam karbonisiert werden. Durch Verwendung unterschiedlicher Polymerfilmmaterialien, evtl. Zusatzstoffe in einzelnen Polymerfilmen oder verschieden dicker Filme können so gezielt Gradientenbeschichtungen auf das Implantat aufgebracht werden, beispielsweise mit veränderlichen Porositäts- oder Adsorptionsprofilen innerhalb der Beschichtungen. Ferner kann die Schrittfolge Polymerfilmbeschichtung und Karbonisierung einmal und ggf. auch mehrfach wiederholt werden um kohlenstoffhaltige Multilayerbeschichtungen auf dem Implantat zu erhalten.

[0028] Hierbei können die Polymerfilme oder Substrate vorstrukturiert oder mittels Zusatzstoffen modifiziert werden. Auch geeignete Nachbehandlungsschritte wie im weiteren beschrieben können nach jedem oder nach einzelnen Schrittfolgen Polymerfilmbeschichtung und Karbonisierung angewendet werden, wie beispielsweise eine oxidative Behandlung einzelner Schichten.

[0029] Auch die Verwendung mittels oben genannter Lacke oder Beschichtungslösungen beschichteter Polymerfilme zur Beschichtung der Implantate beispielsweise mittels Kaschieretechniken wie thermisch, Druckgepresst, oder naß-in-naß ist erfindungsgemäß vorteilhaft anwendbar.

[0030] In bestimmten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann der Polymerfilm mit Zusatzstoffen ausgerüstet sein, welche das Karbonisierungsverhalten des Films und/oder die makroskopischen Eigenschaften der aus dem Verfahren resultierenden kohlenstoffbasierten Substratbeschichtung beeinflussen. Beispiele geeigneter Zusatzstoffe sind

Füllstoffe, Porenbildner, Metalle und Metallpulver, etc. Beispiele für anorganische Zusatz- oder Füllstoffe sind Siliziumoxide oder Aluminiumoxide, Aluminosilikate, Zeolithe, Zirkonoxide, Titanoxide, Talkum, Graphit, Ruß, Fullerene, Tonmaterialien, Phyllosilikate, Silicide, Nitride, Metallpulver, insbesondere von katalytisch aktiven Übergangsmetallen wie Kupfer, Gold und Silber, Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Rhenium, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium oder Platin.

[0031] Mittels derartiger Zusatzstoffe im Polymerfilm lassen sich beispielsweise biologische, mechanische und thermische Eigenschaften der Filme wie auch der resultierenden Kohlenstoffbeschichtungen variieren und einstellen. So kann z.B. durch den Einbau von Schichtsilikaten der thermische Ausdehnungskoeffizient der Kohlenstoffschicht dem eines Substrats aus Keramik angeglichen werden, so dass die aufgetragene kohlenstoffbasierte Beschichtung auch bei starken Temperaturdifferenzen fest haftet. So wird der Zusatz von Aluminiumbasierten-Füllstoffen zu einer Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und durch den Zusatz von Glas-, Graphit- oder Quarz-basierten Füllstoffen zu einer Verminderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten führen, so dass durch Mischung der Komponenten im Polymersystem der thermische Ausdehnungskoeffizient entsprechend individuell eingestellt werden kann. Eine weitere mögliche Einstellung der Eigenschaften kann beispielsweise und nicht ausschließlich durch die Herstellung eines Faserverbands mittels Zusatz von Kohlenstoff-, Polymer-, Glas- oder anderen Fasern in gewebter oder nicht gewebter Form erfolgen, welches zu einer deutlichen Steigerung der Elastizität der Beschichtung führt.

[0032] Polymerfilme haben den Vorteil, dass sie sich einfach in nahezu beliebigen Dimensionen herstellen lassen oder kommerziell erhältlich sind. Polymerfolien sind leicht verfügbar, kostengünstig und auf Substrate verschiedenster Art einfach aufzubringen. Die erfindungsgemäß verwendeten Polymerfilme können vor der Pyrolyse bzw. Karbonisierung durch Falten, Prägen, Stanzen, Drucken, Extrudieren, Raffen, Spritzgießen und dergleichen in geeigneter Weise strukturiert werden, bevor oder nachdem sie auf das Substrat aufgebracht werden. Auf diese Weise lassen sich in die erfindungsgemäße Kohlenstoffbeschichtung bestimmte Strukturen regelmäßiger Art oder unregelmäßiger Art einbauen.

[0033] Die erfindungsgemäß verwendbaren Polymerfilme aus Beschichtungen in Form von Lacken oder Überzügen können aus dem flüssigen, breiigen oder pastenförmigen Zustand, zum Beispiel durch Anstreichen, Streichen, Lackieren, Dispersions- oder Schmelzbeschichten, Extrudieren, Gießen, Tauchen oder auch als Hotmelts, aus dem festen Zustand mit-

tels Pulverbeschichtung, Klammspritzverfahren, Sintern oder dergleichen nach an sich bekannten Verfahren auf das Substrat aufbringen. Auch das Kaschieren von geeignet geformten Substraten mit hierfür geeigneten Polymermaterialien oder Folien ist ein erfindungsgemäß verwendbares Verfahren zur Beschichtung des Substrats mit einem Polymerfilm.

[0034] Besonders bevorzugt bei der Beschichtung von Substraten mit Polymerfilmen ist die Auftragung des Polymers bzw. einer Lösung davon mittels Druckverfahren wie in der DE 10351150 beschrieben, deren Offenbarung hier vollständig mit einbezogen wird. Dieses Verfahren ermöglicht insbesondere eine präzise und reproduzierbare Einstellung der Schichtdicke des aufgetragenen Polymermaterials.

Karbonisierung

[0035] Der auf das Substrat aufgebrachte Polymerfilm wird gegebenenfalls getrocknet und anschließend einer pyrolytischen Zersetzung unter Karbonisierungsbedingungen unterzogen. Hierbei wird der auf dem Substrat aufbeschichtete Polymerfilm in einer im Wesentlichen sauerstofffreien Atmosphäre bei erhöhter Temperatur karbonisiert. Die Temperatur des Karbonisierungsschritts liegt vorzugsweise im Bereich von 200°C bis 2500°C und wird vom Fachmann in Abhängigkeit von den spezifischen temperaturabhängigen Eigenschaften der verwendeten Polymerfilme und Substrate gewählt.

[0036] Bevorzugte allgemein verwendbare Temperaturen für den Karbonisierungsschritt der Erfindung liegen bei 200°C bis etwa 1200°C. Bei einigen Ausführungsformen sind Temperaturen im Bereich von 250°C bis 700°C bevorzugt. Generell wird die Temperatur je nach den Eigenschaften der verwendeten Materialien so gewählt, dass der Polymerfilm mit möglichst geringem Temperatúraufwand im Wesentlichen vollständig zu kohlenstoffhaltigem Feststoff überführt wird. Durch die geeignete Wahl bzw. Steuerung der Pyrolysetemperatur kann die Porosität, die Festigkeit und die Steife des Materials sowie weitere Eigenschaften gezielt eingestellt werden.

[0037] Vorzugsweise wird Porosität in den erfindungsgemäßen Schichten auf Implantaten durch Behandlungsverfahren erzeugt, wie sie in der DE 103 35 131 und der PCT/EP04/00077 beschrieben werden, deren Offenbarungen hiermit vollständig einbezogen wird.

[0038] Durch Anwendung sehr hoher Temperaturen bis zu 2000 °C und mehr lassen sich erfindungsgemäße kohlenstoffbasierte Beschichtungen in graphitischer Form herstellen. Eine geeignete Wahl der Karbonisierungstemperatur erlaubt die gezielte Einstellung der Kristallinität der Beschichtungen von vollständig amorph bei niederen Temperaturen bis zu

hochkristallinen bei hohen Temperaturen. Damit lassen sich auch die mechanischen Eigenschaften der Beschichtungen gezielt nach dem jeweiligen Anwendungszweck einstellen und optimieren.

[0039] Die Atmosphäre beim Karbonisierungsschritt der Erfindung ist im Wesentlichen frei von Sauerstoff. Bevorzugt ist die Verwendung Inertgasatmosphären, beispielsweise aus Stickstoff, Edelgasen wie Argon, Neon sowie beliebige andere inerte, nicht mit kohlenstoffreagierende Gase oder Gasverbindungen sowie auch Mischungen von inerten Gasen. Bevorzugt sind Stickstoff und/oder Argon.

[0040] Die Karbonisierung wird üblicherweise bei Normaldruck in Gegenwart von inerten Gasen wie den oben genannten durchgeführt. Gegebenenfalls sind jedoch auch höhere Inertgasdrücke vorteilhaft verwendbar. In bestimmten Ausführungsformen der Erfindung kann die Karbonisierung auch bei Unterdruck bzw. im Vakuum erfolgen.

Ofenprozess

[0041] Der Pyrolyseschritt wird vorzugsweise in einem kontinuierlichen Ofenprozess durchgeführt. Die ggf. strukturierten, beschichteten oder vorbehandelten Polymerfilme werden dabei auf einer Seite dem Ofen zugeführt und am anderen Ende des Ofens wieder austreten. In bevorzugten Ausführungsformen kann der Polymerfilm bzw. der aus Polymerfilmen geformte Gegenstand im Ofen auf einer Lochplatte, einem Sieb oder dergleichen aufliegen, so dass durch den Polymerfilm während der Pyrolyse und/oder Karbonisierung unter Druck angelegt werden kann. Dies ermöglicht nicht nur eine einfache Fixierung der Gegenstände im Ofen, sondern auch eine Absaugung und optimale Durchströmung der Filme bzw. Baugruppen mit Inertgas während der Pyrolyse und/oder Karbonisierung.

[0042] Der Ofen kann durch entsprechende Inertgasschleusen in einzelne Segmente unterteilt werden, in welchen nacheinander ein oder mehrere Pyrolyse- bzw. Karbonisierungsschritte, ggf. bei unterschiedlichen Pyrolyse- bzw. Karbonisierungsbedingungen wie zum Beispiel unterschiedlichen Temperaturstufen, unterschiedlichen Inertgasen bzw. Vakuum durchgeführt werden können.

[0043] Ferner können in entsprechenden Segmenten des Ofens ggf. auch Nachbehandlungsschritte wie Nachaktivieren durch Reduktion oder Oxidation oder Imprägnierung mit Metallsalzlösungen etc. durchgeführt werden.

[0044] Alternativ hierzu kann die Pyrolyse/Karbonisierung auch in einem geschlossenen Ofen durchgeführt werden, was insbesondere dann bevorzugt ist, wenn die Pyrolyse und/oder Karbonisierung im Vaku-

um durchgeführt werden soll.

[0045] Während der Pyrolyse und/oder Karbonisierung tritt üblicherweise eine Gewichtsabnahme des Polymerfilms von ca. 5 % bis 95 %, vorzugsweise ca. 40 % bis 90 %, insbesondere 50 % bis 70 %, je nach verwendetem Ausgangsmaterial und Vorbehandlung auf. Darüber hinaus tritt während der Pyrolyse und/oder Karbonisierung in der Regel ein Schrumpf des Polymerfilms bzw. der aus Polymerfilmen erzeugten Struktur bzw. Baugruppe auf. Der Schrumpf kann in einer Größenordnung von 0 % bis etwa 95 %, vorzugsweise bei 10 % bis 30 % liegen.

[0046] Ferner kann die elektrische Leitfähigkeit der Beschichtung in Abhängigkeit von der verwendeten Pyrolyse- bzw. Karbonisierungstemperatur und der Art und Menge des eingesetzten Zusatzstoffs bzw. Füllmaterials in weiten Bereichen eingestellt werden. Dies ist insbesondere für Anwendungen in der Mikroelektronik vorteilhaft. So kann bei Temperaturen im Bereich von 1000 bis 2500 °C infolge der auftretenden Graphitisierung der Beschichtung eine höhere Leitfähigkeit erreicht werden als bei tieferen Temperaturen. Daneben kann die elektrische Leitfähigkeit aber auch beispielsweise durch Zusatz von Graphit zum Polymerfilm erhöht werden, welcher dann bei niedrigeren Temperaturen pyrolysiert bzw. karbonisiert werden kann. Derartig modifizierte beschichtete Substrate eignen sich beispielsweise für die Herstellung von Sensoren.

[0047] Die erfindungsgemäß hergestellte kohlenstoffbasierte Beschichtung weist, je nach Ausgangsmaterial, Menge und Art der Füllmaterialien, einen Kohlenstoffgehalt von mindestens 1 Gew.-% auf, vorzugsweise mindestens 25 %, gegebenenfalls auch mindestens 60 % und insbesondere bevorzugt mindestens 75 %. Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Beschichtungen weisen einen Kohlenstoffgehalt von mindestens 50 Gew.-% auf.

Nachbehandlung

[0048] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung können die physikalischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden kohlenstoffhaltigen Beschichtung des Substrats nach der Karbonisierung durch geeignete Nachbehandlungsschritte weiter modifiziert und dem jeweils gewünschten Verwendungszweck angepasst werden.

[0049] Durch ein- oder beidseitige Beschichtung des Polymerfilms mit Epoxydharzen, Phenolharz, Teer, Teerpech, Bitumen, Kautschuk, Polychloropren oder Polystyrol-co-butadien)-Latexmaterialien, Siloxane, Silikate, Metallsalze bzw. Metallsalzlösungen, beispielsweise Übergangsmetallsalze, Russ, Fullereine, Aktivkohlepulver, Kohlenstoffmolekularsieb, Perowskit, Aluminiumoxide, Siliziumoxide, Siliziumcar-

bid, Bornitrid, Siliziumnitrid, Edelmetallpulver wie beispielsweise Pt, Pd, Au oder Ag; sowie Kombinationen davon, oder auch durch gezielten Einbau derartiger Materialien in die Polymerfilmstruktur lassen sich die Eigenschaften des nach der Pyrolyse und/oder Karbonisierung resultierenden porösen kohlenstoffbasierten Beschichtungen gezielt beeinflussen und veredeln, oder auch Multilayer-Beschichtungen herstellen. Beispielsweise kann durch Einbau von Schichtsilikaten in den Polymerfilm oder Beschichtung des Polymerfilms mit Schichtsilikaten, Nanopartikeln, anorganischen Nanokompositen Metallen, Metalloxiden und dergleichen der thermische Ausdehnungskoeffizient der resultierenden Kohlenstoffbeschichtungen wie auch z.B. dessen mechanische Eigenschaften modifiziert werden.

[0050] Bei der Herstellung von erfindungsgemäßen beschichteten Substraten, besteht durch den Einbau oben genannter Zusatzstoffe in den Polymerfilm die Möglichkeit, die Haftung der aufgetragenen Schicht auf dem Substrat zu verbessern und beispielsweise den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der äußeren Schicht demjenigen des Substrats anzupassen, so dass diese beschichteten Substrate beständiger gegenüber Brüchen in und Abplatzen der Beschichtung werden. Diese Beschichtungen sind somit haltbarer und langzeitstabiler im konkreten Einsatz als herkömmliche Produkte dieser Art.

[0051] Die Aufbringung oder der Einbau von Metallen und Metallsalzen, insbesondere auch von Edelmetallen und Übergangsmetallen ermöglicht es, die chemischen, biologischen und adsorptiven Eigenschaften der resultierenden kohlenstoffbasierten Beschichtungen jeweils erwünschten Erfordernissen anzupassen, so dass die resultierende Beschichtung für besondere Anwendungen beispielsweise auch mit heterogenkatalytischen Eigenschaften ausgerüstet werden kann.

[0052] In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung werden die physikalischen und chemischen Eigenschaften der kohlenstoffbasierten Beschichtung nach der Pyrolyse bzw. Karbonisierung durch geeignete Nachbehandlungsschritte weiter modifiziert und dem jeweils gewünschten Verwendungszweck angepasst.

[0053] Geeignete Nachbehandlungen sind beispielsweise reduzierende oder oxidative Nachbehandlungsschritte, bei welchem die Beschichtung mit geeigneten Reduktionsmitteln und/oder Oxidationsmitteln wie Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasserdampf, Sauerstoff, Luft, Salpetersäure und dergleichen so wie ggf. Mischungen dieser behandelt wird.

[0054] Die Nachbehandlungsschritte können ggf. bei erhöhter Temperatur, jedoch unterhalb der Pyrolysetemperatur, beispielsweise von 40°C bis 1000°C,

vorzugsweise 70°C bis 900°C, besonders bevorzugt 100°C bis 850°C, insbesondere bevorzugt 200°C bis 800°C und insbesondere bei etwa 700 °C durchgeführt werden. In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird die erfindungsgemäße Beschichtung reduktiv oder oxidativ, oder mit einer Kombination dieser Nachbehandlungsschritte bei Raumtemperatur modifiziert.

[0055] Durch oxidative bzw. reduktive Behandlung, oder auch den Einbau von Zusatzstoffen, Füllstoffen oder funktionellen Materialien lassen sich die Oberflächeneigenschaften der erfindungsgemäßen Beschichtungen gezielt beeinflussen bzw. verändern. Beispielsweise können durch Einbau von anorganischen Nanopartikeln oder Nanokompositen wie Schichtsilikaten die Oberflächeneigenschaften der Beschichtung hydrophilisiert oder hydrophobisiert werden.

[0056] Ferner können mittels Ionenimplantierung die Oberflächeneigenschaften des beschichteten Substrats modifiziert werden. So können durch Implantierung von Stickstoff Nitrid-, Carbonitrid- oder Oxynitridphasen mit eingelagerten Übergangsmetallen gebildet werden, was die chemische Resistenz und mechanische Widerstandsfähigkeit der kohlenstoffhaltigen Beschichtungen deutlich erhöht. Die Ionenimplantierung von Kohlenstoff kann zur Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Beschichtungen wie auch zur Nachverdichtung poröser Schichten verwendet werden.

[0057] Auch können die erfindungsgemäßen Beschichtungen nachträglich durch Einbau geeigneter Zusatzstoffe mit biokompatiblen Oberflächen ausgestattet und gegebenenfalls als Bioreaktoren oder Arzneistoffträger eingesetzt werden. Hierzu können z.B. Medikamente oder Enzyme in das Material eingebracht werden, wobei erstere ggf. durch geeignete Retardierung und/oder selektive Permeationseigenschaften der Beschichtungen kontrolliert freigesetzt werden können.

[0058] Ferner ist es in bestimmten Ausführungsformen bevorzugt, die erfindungsgemäßen Beschichtungen zu fluoridieren, beispielsweise um Oberflächenbeschichtete Stents zur Aufnahme lipophiler Stoffe bzw. Wirkstoffe zu befähigen.

[0059] Auch kann die Beschichtung auf dem erfindungsgemäßen Substrat geeignet modifiziert werden, z.B. durch Variation der Porengrößen mittels geeigneter Nachbehandlungsschritte, dass die kohlenstoffbasierte Beschichtung das Wachstum von Mikroorganismen oder lebenden Zellen begünstigt bzw. fördert. Entsprechend beschichtete Substrate können dann beispielsweise in Bioreaktoren als Wachstumsmedium für Mikroorganismen dienen. Vorteilhafterweise lässt sich die Porosität der Beschichtung so

einstellen, dass die Versorgung der auf der äußeren Oberfläche angesiedelten Zellen oder Mikroorganismen mit Nährstoffen durch im oder auf dem Substrat liegende Nährmittel- oder Wirkstoffdepots gewährleistet werden kann, wobei die Nährstoffe aus dem Substrat durch Permeation durch die kohlenstoffbasierte Beschichtung an die oberflächliche Mikroorganismenbesiedlung gelangen.

[0060] Die karbonisierte Beschichtung kann gegebenenfalls auch in einem weiteren optionalen Verfahrensschritt, einem sogenannten CVD-Prozess (Chemical Vapour Deposition, chemische Gasphasenabscheidung) unterzogen werden, um die Oberflächen- oder Porenstruktur und deren Eigenschaften weiter zu modifizieren. Hierzu wird die karbonisierte Beschichtung mit geeigneten Precursorgasen bei hohen Temperaturen behandelt. Derartige Verfahren sind im Stand der Technik seit langem bekannt.

[0061] Als Kohlenstoff-abspaltende Precursor kommen nahezu alle bekannten gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit ausreichender Flüchtigkeit unter CVD-Bedingungen in Frage. Beispiele hierfür sind Methan, Ethan, Ethylen, Acetylen, lineare und verzweigte Alkane, Alkene und Alkine mit Kohlenstoffzahlen von C_1 - C_{20} , aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Naphthalin etc., sowie ein- und mehrfach alkyl-, alkenyl- und alkynylsubstituierte Aromaten wie beispielsweise Toluol, Xylol, Cresol, Styrol etc.

[0062] Als Keramik-Precursor können BCl_3 , NH_3 , Silane wie Tetraethoxysilan (TEOS), SiH_4 , Dichlorodimethylsilan (DDS), Methyltrichlorosilan (MTS), Trichlorosilyldichloroboran (TDADB), Hexadichloromethylsilyloxid (HDMSO), $AlCl_3$, $TiCl_3$ oder Mischungen davon verwendet werden.

[0063] Diese Precursor werden in CVD-Verfahren zumeist in geringer Konzentration von etwa 0,5 bis 15 Vol.-% in Mischung mit einem Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff Argon oder dergleichen angewendet. Auch der Zusatz von Wasserstoff zu entsprechenden Abscheidegasgemischen ist möglich. Bei Temperaturen zwischen 500 und 2000°C, vorzugsweise 500 bis 1500°C und besonders bevorzugt 700 bis 1300°C, spalten die genannten Verbindungen Kohlenwasserstofffragmente bzw. Kohlenstoff oder keramische Vorstufen ab, die sich im Porensystem der pyrolysierten Beschichtung im wesentlichen gleichmäßig verteilt niederschlagen, dort die Porenstruktur modifizieren und so zu einer im wesentlichen homogenen Porengröße und Porenverteilung im Sinne einer weiteren Optimierung führen.

[0064] Die erfindungsgemäßen kohlenstoffhaltigen Beschichtungen weisen außergewöhnlich gute mechanische Festigkeit auf. Erfindungsgemäße Beschichtungen auf Edelstahl (z.B. 316L) zeigen übli-

cherweise Elastizitätsmodule von etwa 10–30 GPa, Härten nach Vickers von etwa 200 bis 600, typischerweise etwa 400, und Friktionskoeffizienten von etwa 0,03 bis 0,2, typischerweise etwa 0,14. Frakturen in der Schicht werden erst ab etwa 30–60 mN (Scratch Adhesion) beobachtet, Abrasion ab etwa 40 bis 400 mN.

[0065] Pyrolytischer Kohlenstoff ist in der Regel ein hoch bioverträgliches Material, das bei medizinischen Anwendungen wie beispielsweise der äußeren Beschichtung von Implantaten verwendet werden kann. Die Biokompatibilität der erfindungsgemäß beschichteten Substrate kann ferner durch den Einbau von Zusatzstoffen, Füllstoffen, Proteinen oder funktionellen Materialien und/oder Medikamente in die Polymerfilme vor der Karbonisierung gezielt beeinflusst, bzw. verändert werden, wie oben erwähnt. Hierdurch lassen sich Abstoßungsphänomene im Körper bei erfindungsgemäß hergestellten Implantaten verringern oder ganz ausschalten.

[0066] In besonders bevorzugten Ausführungsformen können erfindungsgemäße kohlenstoffbeschichtete medizinische Implantate durch gezielte Einstellung der Porosität der aufgetragenen Kohlenstoffschicht zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoffen aus dem Substrat in die äußere Umgebung verwendet werden. Auf diese Weise lassen sich beispielsweise medizinische Implantate als Arzneistoffträger mit Depotwirkung verwenden, wobei die kohlenstoffbasierte Beschichtung des Implantats als freisetzungsregulierende Membran genutzt werden kann. Auch können auf die bioverträglichen Beschichtungen Arzneistoffe aufgebracht werden. Dies ist insbesondere da nützlich, wo Wirkstoffe nicht im oder auf dem Substrat direkt aufgebracht werden können, wie bei Metallen.

[0067] Ferner können die erfindungsgemäß hergestellten Beschichtungen in einem weiteren Verfahrensschritt mit Arzneistoffen bzw. Medikamenten beladen werden, oder auch mit Markern, Kontrastmitteln zur Lokalisierung von beschichteten Implantaten im Körper, oder auch mit therapeutischen oder diagnostischen Mengen an radioaktiven Strahlern. Für letzteres sind die erfindungsgemäßen Beschichtungen auf Kohlenstoffbasis besonders geeignet, da sie im Gegensatz zu Polymerschichten von radioaktiver Strahlung nicht verändert bzw. angegriffen werden.

[0068] Im medizinischen Bereich erweisen sich erfindungsgemäß beschichtete Implantate als besonders langzeitstabil, da die kohlenstoffbasierten Beschichtungen neben ihrer hohen Festigkeit auch hinreichend elastisch und flexibel sind, so dass sie den Bewegungen des Implantats, insbesondere bei hochbelasteten Gelenken, folgen können ohne dass die Gefahr besteht, dass sich Risse bilden oder die Schicht abblättert.

[0069] Die Erfindung wird nun im Folgenden anhand von Beispielen näher erläutert, die bevorzugte Ausführungsformen darstellen, welche keine notwendigen Beschränkungen der Erfindung wie in den Ansprüchen beschrieben wiedergeben:

Beispiele

Beispiel 1: Kohlenstoff

[0070] Ein erfindungsgemäß beschichtetes Kohlenstoffmaterial wurde wie folgt hergestellt: Auf ein Papier mit 38g/m² Flächengewicht als Grünkörper wurde ein Polymerfilm aufgetragen, indem das Papier mehrfach mit einer Rakel mit einem handelsüblichen epoxidierten Phenolharzlack beschichtet und bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Trockengewicht 125g/m². Die Pyrolyse bei 800°C über 48 Stunden unter Stickstoff liefert bei einem Schrumpf von 20% und einen Gewichtsverlust von 57% ein asymmetrisch aufgebautes Kohlenstoffblatt mit folgenden Abmessungen: Gesamtstärke 50 Mikrometer, mit 10 Mikrometern einer dichten erfindungsgemäßen kohlenstoffhaltigen Schicht auf einem offenporigen Kohlenstoffträger mit einer Stärke von 40 Mikrometern, der sich unter den Pyrolysebedingungen in situ aus dem Papier bildete. Das Absorptionsvermögen des beschichteten Kohlenstoffmaterials betrug bis zu 18 g Ethanol / m².

Beispiel 2: Glas

[0071] Duroplan® Glas wird einer 15 min. Ultraschallreinigung in einem tensidhaltigen Wasserbad unterworfen, mit destilliertem Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Dieses Material wird durch Tauchbeschichtung mit einem handelsüblichen Emballagelack auf Phenoharzbasis mit 2,0*10⁻⁴ g/cm² Auftragsgewicht beschichtet. Nach anschließender Karbonisierung bei 800°C über 48 Stunden unter Stickstoff tritt ein Gewichtsverlust der Beschichtung auf 0,33*10⁻⁴ g/cm² ein. Die zuvor farblose Beschichtung wird schwarz glänzend, und ist nach der Karbonisierung kaum mehr durchsichtig. Ein Test der Beschichtungshärte mit einem Bleistift, der in einem Winkel von 45° mit einem Gewicht von 1kg über die beschichtete Fläche gezogen wird ergibt bis zu einer Härte von 5H keine optisch wahrnehmbare Beschädigung der Oberfläche.

Beispiel 3: Glas, CVD-Beschichtung (Vergleichsbeispiel)

[0072] Duroplan® Glas wird einer 15 min. Ultraschallreinigung unterworfen, mit dest. Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Dieses Material wird durch chemische Dampfabscheidung (CVD) mit 0,05*10⁻⁴ g/cm² Kohlenstoff beschichtet. Hierzu wird Benzol bei 30°C in einem Blubberer durch einen Stickstofffluß über 30 Minuten in Kontakt mit der

1000°C heißen Glasoberfläche gebracht und als Film auf der Glasoberfläche abgeschieden. Die zuvor farblose Glasoberfläche wird grau glänzend und ist nach der Abscheidung gedämpft durchsichtig. Ein Test der Beschichtungshärte mit einem Bleistift, der in einem Winkel von 45° mit einem Gewicht von 1kg über die beschichtete Fläche gezogen wird ergibt bis zu einer Härte von 6B keine optisch wahrnehmbare Beschädigung der Oberfläche.

Beispiel 4: Glasfaser

[0073] Duroplan® Glasfasern mit 200 Mikrometern Durchmesser, werden einer 15 min. Ultraschallreinigung unterworfen, mit dest. Wasser und Aceton gespült und getrocknet.

[0074] Dieses Material wird durch Tauchbeschichtung mit einem handelsüblichen Emballagelack mit $2,0 \cdot 10^{-4}$ g/cm² Auftragsgewicht beschichtet. Nach anschließender Pyrolyse mit Karbonisierung bei 800°C über 48 Stunden tritt ein Gewichtsverlust der Beschichtung auf $0,33 \cdot 10^{-4}$ g/cm² ein. Die zuvor farblose Beschichtung wird schwarz glänzend, und ist nach der Karbonisierung kaum mehr durchsichtig. Ein Test der Haftung der Beschichtung durch Biegung im Radius von 180° ergibt keine Abplatzungen, d.h. optisch wahrnehmbare Beschädigung der Oberfläche.

Beispiel 5: Edelstahl

[0075] Edelstahl 1.4301 als 0,1mm Folie (Goodfellow) wird einer 15 min. Ultraschallreinigung unterworfen, mit dest. Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Dieses Material wird durch Tauchbeschichtung mit einem handelsüblichen Emballagelack mit $2,0 \cdot 10^{-4}$ g/cm² Auftragsgewicht beschichtet. Nach anschließender Pyrolyse mit Karbonisierung bei 800°C über 48 Stunden unter Stickstoff tritt ein Gewichtsverlust der Beschichtung auf $0,49 \cdot 10^{-4}$ g/cm² ein. Die zuvor farblose Beschichtung wird nach der Karbonisierung matt schwarz. Ein Test der Beschichtungshärte mit einem Bleistift, der in einem Winkel von 45° mit einem Gewicht von 1kg über die beschichtete Fläche gezogen wird ergibt bis zu einer Härte von 4B keine optisch wahrnehmbare Beschädigung der Oberfläche.

[0076] Ein Klebestreifen-Abziehtest, bei dem ein Tesa®-Streifen mit mindestens 3 cm Länge über 60 Sekunden mit dem Daumen auf die Oberfläche geklebt wird und anschließend im Winkel von 90° von der Oberfläche wieder abgezogen wird, ergibt kaum Anhaftungen.

Beispiel 6: Edelstahl, CVD-Beschichtung (Vergleichsbeispiel)

[0077] Edelstahl 1.4301 als 0,1mm Folie (Goodfellow)

low) wird einer 15 min. Ultraschallreinigung unterworfen, mit dest. Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Dieses Material wird durch chemische Dampfabscheidung (CVD) mit $0,20 \cdot 10^{-4}$ g/cm² beschichtet. Hierzu wird Benzol bei 30°C in einem Blubberer durch einen Stickstofffluss über 30 Minuten in Kontakt mit der 1000°C heißen Metalloberfläche gebracht, bei den hohen Temperaturen zersetzt und als Film auf der Metalloberfläche abgeschieden. Die zuvor metallische Oberfläche wird schwarz glänzend nach der Abscheidung. Ein Test der Beschichtungshärte mit einem Bleistift, der in einem Winkel von 45° mit einem Gewicht von 1kg über die beschichtete Fläche gezogen wird ergibt bis zu einer Härte von 4B keine optisch wahrnehmbare Beschädigung der Oberfläche. Ein Tesafilm Abziehtest, bei dem ein Tesa®-Streifen mit mindestens 3 cm Länge über 60 Sekunden mit dem Daumen auf die Oberfläche geklebt wird und anschließend im Winkel von 90° von der Oberfläche wieder abgezogen wird, ergibt deutlich sichtbare, graue Anhaftungen.

Beispiel 7: Titan

[0078] Titan 99,6% als 0,1mm Folie (Goodfellow) wird einer 15 min. Ultraschallreinigung unterworfen, mit dest. Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Dieses Material wird durch Tauchbeschichtung mit einem handelsüblichen Emballagelack mit $2,2 \cdot 10^{-4}$ g/cm² beschichtet. Nach anschließender Pyrolyse mit Karbonisierung bei 800°C über 48 Stunden unter Stickstoff tritt ein Gewichtsverlust der Beschichtung auf $0,73 \cdot 10^{-4}$ g/cm² ein. Die zuvor farblose Beschichtung wird matt, grau-schwarz glänzend. Ein Test der Beschichtungshärte mit einem Bleistift, der in einem Winkel von 45° mit einem Gewicht von 1kg über die beschichtete Fläche gezogen wird ergibt bis zu einer Härte von 8H keine optische Beschädigung der Oberfläche. Auch beispielweise mit einer Büroklammer kann die Beschichtung nicht zerkratzt werden.

[0079] Ein Abziehtest, bei dem ein Tesa®-Streifen mit mindestens 3 cm Länge über 60 Sekunden mit dem Daumen auf die Oberfläche geklebt wird und anschließend im Winkel von 90° von der Oberfläche wieder abgezogen wird, ergibt keine Anhaftungen.

Beispiel 8: Titan, veredelt mit CVD

[0080] Titan 99,6% als 0,1mm Folie (Goodfellow) wird einer 15 min. Ultraschallreinigung unterworfen, mit dest. Wasser und Aceton gespült und getrocknet. Dieses Material wird durch Tauchbeschichtung mit einem handelsüblichen Emballagelack mit $2,2 \cdot 10^{-4}$ g/cm² beschichtet. Nach anschließender Pyrolyse mit Karbonisierung bei 800°C über 48 Stunden unter Stickstoff tritt ein Gewichtsverlust der Beschichtung auf $0,73 \cdot 10^{-4}$ g/cm² ein. Dieses Material wird durch chemische Dampfabscheidung (CVD) weiter beschichtet mit $0,10 \cdot 10^{-4}$ g/cm². Hierzu wird Benzol bei

30°C in einem Blubberer durch einen Stickstofffluss über 30 Minuten in Kontakt mit der 1000°C heißen, beschichteten Metalloberfläche gebracht, zersetzt und als Film auf der Oberfläche abgeschieden. Die zuvor metallische Oberfläche wird schwarz glänzend nach der Abscheidung. Nach der Abkühlung auf 400°C wird die Oberfläche durch Überleiten von Luft für die Dauer von 3 Stunden oxidiert. Ein Test der Beschichtungshärte mit einem Bleistift, der in einem Winkel von 45° mit einem Gewicht von 1kg über die beschichtete Fläche gezogen wird ergibt bis zu einer Härte von 8H keine optisch wahrnehmbare Beschädigung der Oberfläche.

[0081] Ein Abziehtest, bei dem ein Tesa®-Klebebandstreifen mit mindestens 3 cm Länge über 60 Sekunden mit dem Daumen auf die Oberfläche geklebt wird und anschließend im Winkel von 90° von der Oberfläche wieder abgezogen wird, ergibt graue Anhaftungen.

Schutzansprüche

1. Substrat beschichtet mit kohlenstoffbasiertem Material, erhältlich durch die folgenden Schritte:

- a) zumindest partielles Beschichten eines Substrates mit einem Polymerfilm an mindestens einer äußeren Oberfläche des Substrates,
- b) Karbonisierung des Polymerfilms in einer Atmosphäre, die im Wesentlichen frei von Sauerstoff ist, beim Temperaturen im Bereich von 200°C bis 2500°C.

2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerfilm Zusatzstoffe umfasst, ausgewählt aus der Gruppe der Füllstoffe, Porenbildner, Metalle, Streckmittel, Schmiermittel und Pigmente.

3. Substrat nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusatzstoffe ausgewählt sind aus Siliziumoxiden, Aluminiumoxiden, Aluminosilikaten, Zirkonoxiden, Titanoxiden, Talkum, Graphit, Ruß, Zeolith, Tonmaterialien, Phyllosilikaten, Fullerene, Katalysatoren, Metallen und Metallverbindungen und dergleichen.

4. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerfilm Folien umfasst, ausgewählt aus Homo- oder Copolymeren von aliphatischen oder aromatischen Polyolefinen wie Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polyisobuten, Polypenten; Polybutadien; Polyvinyle wie Polyvinylchlorid oder Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylsäure, Polyacrylnitril, Polyamid, Polyester, Polyurethan, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Wachse, Paraffinwachse, Fischer-Tropsch-Wachse, sowie Mischungen und Kombinationen dieser Homo- oder Copolymere.

5. Substrat nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerfilm eine Beschichtung umfasst, die ausgewählt ist aus Lacken, Laminaten oder Überzügen.

6. Substrat nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Polymerfilm ein Lackfilm ist, hergestellt aus einem Lack mit einer Bindemittelbasis aus Alkydharz, Chlorkautschuk, Epoxidharz, Acrylharz, Phenolharz, Aminharz, Ölbasis, Nitrobasis, Polyester, Polyurethan, Teer, teerartige Materialien, Teerpech, Bitumen, Stärke, Zellulose, Schellack, Wachsen, organische Materialien aus nachwachsenden Rohstoffen oder Kombinationen davon.

7. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das kohlenstoffbasierte Material im Anschluss an die Karbonisierung einer oxidativen und/oder reduzierenden Nachbehandlung, sowie ggf. einer CVD-Prozedur zur Abscheidung von Kohlenstoff und/oder Keramik unterzogen wird.

8. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus Metallen, Legierungen, Keramiken, Zeolith, Graphit, Glas, Stein, Sand, Kohlefaserverbundstoffen, Knochen oder knochenartige Materialien, Knochensubstitute, Mineralien, Vorstufen und Keramik-Grünkörpern, sowie Kombinationen davon.

9. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat ausgewählt ist aus medizinischen Implantaten, Stents, oder Katalysatorträgern.

10. Substrat nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das beschichtete Substrat mit Wirkstoffen oder Mikroorganismen beladen wird.

11. Substrat nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgetragenen Wirkstoffe gezielt in einer Anwendungsumgebung freigesetzt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen